



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 42 467 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 L 83/04
C 08 G 77/46
A 61 K 6/10

②① Aktenzeichen: 199 42 467.5
②② Anmeldetag: 6. 9. 1999
④③ Offenlegungstag: 26. 4. 2001

DE 199 42 467 A 1

⑦① Anmelder:
Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG, 63450 Hanau, DE

⑦④ Vertreter:
Herrguth, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
63454 Hanau

⑦② Erfinder:
Freckmann, Michael, 50769 Köln, DE; Nehren,
Klaus-Dieter, 41539 Dormagen, DE; Schaub,
Matthias, Dr., 40593 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Bei Raumtemperatur aushärtende Silicon-Masse II und ihre Verwendung

⑤⑦ Es wird unter anderem eine bei Raumtemperatur durch Kondensation aushärtende Silicon-Masse aus Hydroxy-Gruppen aufweisendes Polyorganosiloxan und Füllstoff enthaltender Basis-Paste sowie Vernetzer und Katalysator aus Organometallverbindung enthaltender Aktivator-Komponente bereitgestellt, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Aktivator-Komponente zusätzlich einen höchstens eine Alkoxysilyl-Gruppe aufweisenden Polyether und/oder ein auf Polyether basierendes höchstens eine Alkoxysilyl-Gruppe aufweisendes Polyadditionsprodukt enthält.

DE 199 42 467 A 1

Die Erfindung betrifft bei Raumtemperatur durch Kondensation aushärtende Silicon-Massen aus Hydroxy-Gruppen aufweisendes Polyorganosiloxan und Füllstoff enthaltender Basis-Paste sowie Vernetzer und Katalysator aus Organometallverbindung enthaltender Aktivator-Komponente.

Je nach Art der Vernetzung werden durch Kondensation vernetzende und durch Addition vernetzende Silicon-Abformmassen unterschieden (R. Marxkors/H. Meiners, Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde, München Wien: Carl Hanser Verlag, 1978; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Weinheim; New York: VCH, Volume 8, 1987, 288).

Die in Form eines Zwei-Komponentensystems vorliegenden Silicon-Abformmassen bestehen – wenn sie zu den durch Kondensation vernetzenden gehören – aus Polydimethylsilanole oder andere Hydroxy-Polyorganosiloxane und Füllstoff enthaltender Basis-Paste sowie Vernetzer und Katalysator für die Polykondensation enthaltender Aktivator-Flüssigkeit oder -Paste. Nach dem kurz vor Gebrauch zu erfolgenden Vermischen der beiden Komponenten reagieren die Polydimethylsilanole mit dem üblicherweise aus Kieselsäureestern oder anderen Alkoxysilanen bestehenden Vernetzer durch Kondensation unter Kettenverlängerung, -verzweigung und -vernetzung, und es bilden sich für die Abformung sehr gut geeignete gummielastische Materialien.

Durch Kondensation vernetzende Silicon-Abdruckmassen sind zum Beispiel aus DE 11 53 169 B1, DE 26 44 193 A1, DE 34 06 233 A1, DE 36 36 974 A1 und DE 43 32 037 A1 bekannt.

DE 11 53 169 B1 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von elastomeren Formteilen aus zwei getrennt vorliegenden, pastenartigen Massen, die vor dem Aushärten bei Raumtemperatur miteinander gemischt werden. Die eine der Massen enthält hydroxylendblockiertes Diorganopolysiloxan und Vernetzer, zum Beispiel Kieselsäureester oder Organowasserstoffpolysiloxane, die andere durch Triorganosiloxyl-Gruppen endblockiertes Diorganopolysiloxan und den Kondensationskatalysator, zum Beispiel Dibutylzinndilacetat. Die Massen werden vor allem als Abdruck- oder Abdichtmassen für technische, künstlerische oder besonders für dentale Zwecke angewendet. Nachteilig ist, daß die das hydroxylendblockierte Diorganopolysiloxan und den Vernetzer enthaltende Masse in ihrer Wirkung bei Lagerung merklich nachläßt.

Aus DE 26 44 193 A1 sind pastöse Massen für bei Raumtemperatur vulkanisierbare Polyorganosiloxane bekannt, die neben vernetzenden Substanzen und Katalysatoren (Härtungskatalysatoren) als Verdickungsmittel 3–40 Gewichts-% aktive hydrophile Kieselsäure und gegebenenfalls bis zu 40 Gewichts-% inaktive Füllstoffe, zum Beispiel Quarzmehl oder Titandioxid, enthalten. Vernetzende Substanzen sind Ester von Kiesel- und Polykieselsäuren, Alkylalkoxy-, Arylalkoxy- oder Alkylalkanoyloxysilane. Ihre Menge beträgt 0,1–10 Gewichts-Teile, bezogen auf das Polyorganosiloxan. Katalysatoren sind carbonsaure Metallsalze, wie Dibutylzinndilaurat, Zinn(II)-octanoat, Bleilaurat, Kobalt-naphthenat und Tetraisopropylitanat, oder Amine beziehungsweise Aminsalze, wie Hexylamin, Cyclohexylamin und Butylammoniumacetat. Sie werden in einer Menge zwischen 0,1 und 10%, bezogen auf das Polyorganosiloxan, eingesetzt. Die pastösen Massen sind in feuchtigkeitsdichten Verpackungen lagerstabil und können ebenso wie die Polyorganosiloxan-Pasten in Tuben mit ausgewähltem Öffnungsdurchmesser gefüllt und über die Länge der aus den Tuben gepreßten Stränge dosiert werden. Die Durchmesser der Tubenöffnungen werden so gewählt, daß auf 100 Ge-

wichts-Teile der Polyorganosiloxan-Pasten zwischen 3 und 40 Gewichts-Teile der pastösen Massen entfallen.

In DE 34 06 233 A1 werden für bei Raumtemperatur durch Kondensation oder Addition aushärtende pastenförmige Silicon-Massen bestimmte feinteilige anorganische Füllstoffe beschrieben, deren Teilchen mit Paraffinöl überzogen sind, eine mittlere Teilchengröße zwischen 1 und 25 Mikrometer aufweisen und aus Calciumcarbonat, Cristobalit oder Quarzmehl bestehen können. Die Silicon-Massen enthalten 30–90 Gewichts-% der Füllstoffe und werden bevorzugt in Abformmaterialien für dentale Zwecke verwendet, wobei kondensations- und additionsvernetzende Systeme unterschieden werden. Im ersten Fall enthalten die flüssigen oder pastenförmigen Aktivator-Komponenten ein carbonsaures Metallsalz und einen Kieselsäureester und die Silicon-Massen Polyorganosiloxane mit zwei oder mehr Hydroxy-Gruppen im Molekül.

In DE 43 32 037 A1 wird ein kondensationsvernetzendes Silicon zur Abformung in der Zahnmedizin vorgeschlagen, dessen Haupt- und Nebenkomponten im Verhältnis 1 : 1 angemischt und im Volumenverhältnis 1 : 1 in Kammern von Doppelkartuschen abgefüllt werden können. Die Hauptkomponente besteht aus Hydroxypolysiloxan, pyrogener Kieselsäure, Calciumcarbonat, Wasser und Dibutylzinndilaurat, die Nebenkomponten aus Cristobalit, Silikonöl und Paraffinöl. Dieses Silicon enthält jedoch keinen Vernetzer und härtet daher nicht zu einem gummielastischen Material aus.

Während bei additionsvernetzenden Silicon-Abformmassen Zwei-Komponentensysteme in Form lagerfähiger Pasten, die über das Gewicht oder das Volumen vorzugsweise im Verhältnis 1 : 1 dosiert werden können, bekannt sind (siehe zum Beispiel EP 0 219 660 B1), fehlen in dieser Art zu dosierende und lagerfähige Vernetzer-haltige Systeme bei den kondensationsvernetzenden Silicon-Abformmassen.

Der Erfindung liegt daher das Problem zugrunde, eine bei Raumtemperatur durch Kondensation aushärtende, aus den beiden Komponenten Basis-Paste und Aktivator-Komponente bestehende Silicon-Masse der eingangs charakterisierten Art zu finden, deren beide Komponenten lagerstabil sind, im gewünschten Mischungsverhältnis zueinander dosiert und in jedem Verhältnis homogen miteinander gemischt werden können. Die Aktivator-Komponente soll eine dünnflüssige bis pastenförmige Konsistenz besitzen und die Darbietung der Silicon-Masse in Tuben, in Schlauchbeuteln, die für die gemeinsame Verwendung mit Kartuschen bestimmt und beispielsweise aus DE 296 02 111 U1 bekannt sind, und vorzugsweise in Doppelkartuschen ermöglichen. Die Silicon-Masse soll sich besonders zur Verwendung als dentale Abformmasse eignen.

Doppelkartuschen sind Zweikammer-Vorrichtungen der zum Beispiel in EP 0 378 806 B1 beschriebenen Art zum Mischen miteinander reagierender Komponenten und Ausbringen der erhaltenen pastösen Mischungen. Vor Gebrauch wird der die Doppelkartuschen ursprünglich verschließende Stopfen entfernt und ein an seinem vorderen Ende mit einer Ausbringöffnung versehener statischer Mischer eingesetzt. Mit Doppelkartuschen lassen sich automatisch das richtige Mischungsverhältnis der zu mischenden Komponenten und die Homogenität der gemischten Pasten auf einfache Weise erreichen.

Die die Lösung des Problems darstellende Silicon-Masse ist erfindungsgemäß durch folgende Varianten gekennzeichnet:

1. Die Aktivatorkomponente enthält zusätzlich einen höchstens eine Alkoxysilyl-Gruppe aufweisenden Polyether und/oder ein auf Polyether basierendes höch-

stens eine Alkoxysilyl-Gruppe aufweisendes Polyadditionsprodukt.

2. Die Aktivatorkomponente enthält zusätzlich ein Polyadditionsprodukt mit mindestens zwei Alkoxysilyl-Gruppen im Molekül, wobei es sich bei dem in der Aktivatorkomponente enthaltenden Polyadditionsprodukt um einen Ether- und Urethan- und Harnstoff- und alkoxy-silylgruppenenthaltendes Polyadditionsprodukt mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur, ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 800–20.000, a) einem Gehalt von Polyether-Gruppen von > 90–99,5 Gew.-%, b) einem Gehalt von Urethan-Gruppen von 0,5–10 Gew.-%, c) einem Gehalt von Harnstoff-Gruppen von 0–10 Gew.-% und d) Gruppen der Form $-NR^aR^b$, wobei R^a , R^b unabhängig voneinander H, C_xH_{2x+1} , Phenyl oder $-(CH_2)_n-SiR^1R^2R^3$ ($n = 1-6$) bedeutet, R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Alkyl bedeuten,

handelt.

3. Die Aktivatorkomponente enthält zusätzlich ein Polyadditionsprodukt mit mindestens zwei Alkoxysilyl-Gruppen im Molekül, wobei es sich bei dem in der Aktivatorkomponente enthaltenden Polyadditionsprodukt um einen Ether- oder Urethan- oder Harnstoff- oder Alkoxysilyl-Gruppen enthaltendes Polyadditionsprodukt mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur, ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 800–20.000,

- a) einem Gehalt von Polyether-Gruppen von 25–99,5 Gew.-%,
- b) einem Gehalt von Urethan-Gruppen von 0,5–10 Gew.-%,
- c) einem Gehalt von Harnstoff-Gruppen von 0–10 Gew.-% und
- d) Gruppen der Form $-NR^aR^b$, wobei R^a , R^b unabhängig voneinander H, C_xH_{2x+1} , Phenyl oder $-(CH_2)_n-SiR^1R^2R^3$ ($n = 1-6$) bedeutet, R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Alkyl bedeuten, handelt.

4. Die Aktivatorkomponente enthält zusätzlich ein Polyadditionsprodukt mit mindestens zwei Alkoxysilyl-Gruppen im Molekül, wobei es sich bei dem in der Aktivatorkomponente enthaltenden Polyadditionsprodukt um einen Ether und/oder Urethan und/oder Harnstoff und/oder Alkoxysilyl-Gruppen enthaltendes Polyadditionsprodukt mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur, ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 800–20000,

- a) einem Gehalt von Polyether-Gruppen von 25–99,5 Gew.-%,
- b) einem Gehalt von Urethan-Gruppen von 0,5–10 Gew.-%,
- c) einem Gehalt von Harnstoff-Gruppen von 0–10 Gew.-% und
- d) Gruppen der Form $-NH_2$, $-NH-C_xH_{2x+1}$, $-NH-C_6H_5$, $-NH-(CH_2)_{1-6}-SiR^1R^2R^3$ mit R^1 , R^2 und R^3 C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Alkyl, mit mindestens einem C1-C4-Alkylrest; $-N-C_xH_{2x+1}-C_xH_{2x+1}$, $-N-C_xH_{2x+1}-C_6H_5$, $-NC_xH_{2x+1}-(CH_2)_{1-6}-SiR^1R^2R^3$

mit $R^1R^2R^3$ C1-C4-Alkoxy und/oder C1-C4-Alkyl; $-N-C_6H_5-(CH_2)_{1-6}-SiR^1R^2R^3$ mit $R^1R^2R^3$ C1-C4-Alkoxy und/oder C1-C4-Alkyl, handelt.

5. Die Aktivatorkomponente enthält zusätzlich ein Polyadditionsprodukt mit mindestens zwei Alkoxysilyl-Gruppen im Molekül, wobei das Polyadditionsprodukt ein Ether-, Urethan-, Harnstoff- und Alkoxysilyl-Gruppen enthaltendes Polyadditionsprodukt mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur, ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 800–20000,

- a) einem Gehalt von Polyether-Gruppen von 25–90 Gew.-%,
- b) einem Gehalt von Urethan-Gruppen von 0,5–10 Gew.-%
- c) einem Gehalt von Harnstoff-Gruppen von 0–< 0,5 Gew.-% und
- d) Gruppen der Formel $-NR-(CH_2)_{1-6}-SiR^1R^2R^3$, worin R Wasserstoff oder $-(CH_2)_{1-6}-SiR^1R^2R^3$ bedeutet, R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander C1-C4-Alkoxy bedeuten, wobei der Gehalt der Alkoxysilyl-Gruppen, $-SiR^1R^2R^3$ 1–25 Gew.-% beträgt, ist.

Unter Polyadditionsprodukten werden im Sinne der Erfindung die als Folge einer Polyaddition gewonnenen Produkte verstanden. Die Polyaddition ist eine Polyreaktion, bei der durch vielfach wiederholte Addition von bis- oder polyfunktionellen Edukten oder Monomeren Polymere aufgebaut werden (Römpf Chemie Lexikon; 9. Auflage, Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag, Band 5, 3508).

Die erfindungsgemäße Silicon-Masse der ersten Variante hat sich besonders bewährt, wenn der Polyether und/oder das auf Polyether basierende Polyadditionsprodukt alkoxy-silylgruppenfrei ist.

Darüberhinaus hat sich die erfindungsgemäße Silicon-Masse gemäß der ersten Variante besonders bewährt, wenn es sich bei den in der Aktivatorkomponente enthaltenden Polyethern um Homopolymere, Blockcopolymere oder statistische Copolymere der Struktur

$R-[O-(CH_2)_p]_m-[O-(C_qH_{2q})]_n-OR$ mit $p, q = 1-4$ (unabhängig voneinander)

$R = H$, C_xH_{2x+1} ; $x = 1-100$, Phenyl, Benzyl, Benzoyl

m, n beliebig, so daß $M_n = 200-20.000$,

handelt.

Polyadditionsprodukte sind zum Beispiel aus DE 36 36 974 A1 bekannt. Nach DE 36 36 974 A1 werden die dort beschriebenen Ether-, Urethan- und Harnstoff-Gruppen enthaltenden Polyadditionsprodukte mit Alkoxysilyl-Gruppen einer überwiegenden linearen Molekülstruktur mit ausschließlich (cyclo) aliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht von 800–20000 besonders in Form von Pasten zur Herstellung genauer Abformungen bezahnter, teilbezahnter und unbezahnter Kiefer und von Gipsmodellen eingesetzt. Für diesen Zweck werden Mischungen der Polyadditionsprodukte mit einem Vernetzungsmittel, insbesondere Tetraethoxysilan, zubereitet, die dann zur Herstellung von bei Raumtemperatur vernetzenden Abform- und Dubliermassen mit weiteren Komponenten versetzt werden.

Überraschenderweise wird durch die Mitverwendung der aus DE 36 36 974 A1 bekannten Polyadditionsprodukte in der üblicherweise aus Vernetzer und katalytisch wirksamer Organometallverbindung gebildeten Aktivator-Komponente eine aus Basis-Paste und Aktivator-Komponente bestehende Silicon-Masse geschaffen, die sich durch die sehr gute Hydrolysebeständigkeit und Lagerstabilität der Aktivator-Komponente auszeichnet. Die Konsistenz der Aktivator-

Komponente läßt sich je nach Bedarf von dünnfließend bis pastenförmig einstellen. Basis-Paste und Aktivator-Komponente lassen sich sowohl manuell als auch automatisch genau dosieren und können in jedem Verhältnis homogen miteinander gemischt werden, so daß die erfindungsgemäße Silicon-Masse vorteilhaft auch in Verpackungen, die automatisches Abmessen, Dosieren und Mischen erlauben, dargeboten werden kann.

Für die erfindungsgemäßen Silicon-Massen hat sich eine Aktivator-Komponente als besonders geeignet erwiesen, die 10–90 Gewichts-%, vorzugsweise 30–60 Gewichts-%, des Polyadditionsproduktes und/oder Polyethers enthält. Die Menge an Polyadditionsprodukt richtet sich nach der gewünschten Konsistenz der Aktivator-Komponente, die je nach Bedarf dünnfließend bis pastenförmig sein kann. Die gewünschte Konsistenz ergibt sich aus der den praktischen Erfordernissen angepaßten Darbietungsform der Silicon-Masse.

Vernetzer und Katalysator bilden die weiteren Bestandteile der Aktivator-Komponente. Als Vernetzer können alle für diesen Zweck bekannten Kieselsäureester und anderen Alkoxysilane eingesetzt werden. Bevorzugt werden 1–16 C-Atome im Alkoxy-Rest aufweisende Alkoxysilane, die gegebenenfalls noch ethylenisch ungesättigte Gruppen im Molekül enthalten können, wie zum Beispiel Vinyltrimethoxysilan.

Vorteilhafterweise enthält die Aktivatorkomponente mindestens ein metallorganisches Oxid und/oder mindestens ein Carboxylat aus der Gruppe der Metalle Sn, Zn, Fe, Pb, Ti, Zr und Co enthält.

Geeignete Katalysatoren sind die für diesen Zweck an sich bekannten Organozinn-, -titan- und -zirkoniumverbindungen, besonders Dibutyl- und Dioctylzinnoxid und Dibutylzinndilaurat.

Die Mitverwendung anorganischer Füllstoffe, wie zum Beispiel von Kieselsäure, in der Aktivator-Komponente, ist zwar möglich, aber nicht unbedingt erforderlich.

Die Zusammensetzung der Basis-Paste weist keine Besonderheiten auf und entspricht der bekannter Silicon-Massen des kondensationsvernetzenden Typs. Neben dem Hydroxy-Gruppen aufweisenden Polyorganosiloxan enthält die Basis-Paste weiterhin an sich bekannte Füllstoffe, zum Beispiel Quarz, Cristobalit, Calciumcarbonat, Natriumsilicat, Calciumsilicat und/oder Glas in üblicher Menge und Teilchengröße, und gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel, wie hydriertes Rizinusöl. Ein Füllstoff-Gehalt von 5–50 Gewichts-% hat sich besonders bewährt.

Die erfindungsgemäße Silicon-Masse eignet sich für den Formenbau, für Einbettungen und Beschichtungen und für ähnliche Anwendungen. Als besonders vorteilhaft erweist sich ihr Einsatz als dentale Abformmasse.

Zur näheren Erläuterung werden im folgenden für die erfindungsgemäßen Silicon-Massen geeignete Beispiele einer Basis-Paste und einer Aktivator-Komponente beschrieben.

Beispiel 1

Basis-Komponente

In einem Vakuum-Planetenmischer werden – in der angegebenen Reihenfolge – 74 Gewichts-% Hydroxy-Gruppen aufweisendes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2.000 mPas bei 23°C, 25 Gewichts-% eines Gemisches anorganischer Füllstoffe und 1 Gewichts-% anorganischer Farbstoff bei Raumtemperatur und normalem Druck mit 50 U/min 30 Minuten lang miteinander zu einer Paste vermischt. Anschließend wird die Paste noch 5 Minuten lang im Vakuum entgast. Die fertige Paste wird dann a.) in Tu-

ben, b.) in Schlauchbeutel und c.) in jeweils eine der beiden Kammern von Doppelkartuschen abgefüllt.

Beispiel 2

Aktivator-Komponente A

Wie in DE 36 36 974 A1 beschrieben, wird aus einem aus Propylenoxid, Ethylenoxid und Propylenglykol zubereiteten Polyether (86,3 Gew.-%), Isophorondiisocyanat (9,6 Gew.-%) und N-Methylaminopropyltrimethoxysilan (4,1 Gew.-%) ein Polyadditionsprodukt mit endständigen Alkoxysilylgruppen synthetisiert. 75 Gewichts-% des Polyadditionsproduktes werden mit 25 Gewichts-% eines aus Vinyltrimethoxysilan und Dibutylzinnoxid durch einstündiges Erhitzen auf 120°C unter Rückfluß und anschließendes Abkühlen lassen gewonnenen Präparates homogen miteinander vermischt. Die erhaltene Aktivator-Komponente wird a.) in Tuben, b.) in Schlauchbeutel und c.) in die jeweils 2. Kammern einer Doppelkartusche, deren erste Kammer bereits die Basis-Paste enthalten, gefüllt.

Beispiel 3

Aktivator-Komponente B

Nach dem in DE 36 36 974 A1 beschriebenen Verfahren wird aus einem aus Propylenoxid, Ethylenoxid und Propylenglykol zubereiteten Polyether (87,5 Gew.-%), Isophorondiisocyanat (9,7 Gew.-%) und Hexylamin (2,8 Gew.-%) ein Polyadditionsprodukt synthetisiert, das keine endständigen Alkoxysilylgruppen enthält. 75 Gew.-% des Polyadditionsproduktes werden mit 25 Gewichts-% eines aus Vinyltrimethoxysilan und Dibutylzinnoxid durch einstündiges Erhitzen auf 120°C unter Rückfluß und anschließendes Abkühlen lassen gewonnenen Präparates homogen miteinander vermischt. Die erhaltene Aktivator-Komponente wird a.) in Tuben, b.) in Schlauchbeutel und c.) in die jeweils 2. Kammern einer Doppelkartusche, deren erste Kammer bereits die Basis-Paste enthalten, gefüllt.

Beispiel 4

Aktivator-Komponente C

Aus einem aus Propylenoxid, Ethylenoxid und Propylenoxid zubereiteten Polyether (89,05 Gew.-%), Isophorondiisocyanat (3,3 Gew.-%) und Isocyanatopropyltriethoxysilan (7,65 Gew.-%) ein harnstoffgruppenfreies Polyadditionsprodukt synthetisiert. 75 Gew.-% des Polyadditionsproduktes werden mit 25 Gew.-% eines aus Vinyltrimethoxysilan und Dibutylzinnoxid durch einstündiges Erhitzen auf 120°C unter Rückfluß und anschließendes Abkühlen lassen gewonnenen Präparates homogen miteinander vermischt. Die erhaltene Aktivatorkomponente wird a.) in Tuben, b.) in Schlauchbeutel und c.) in die jeweils 2. Kammern der Doppelkartuschen, deren erste Kammer bereits die Basis-Paste enthalten, gefüllt.

Beispiel 5

Aktivator-Komponente D

75 Gew.-% eines Polytetrahydrofurans mit einem mittleren Molekulargewichts von 2.000 werden auf 60°C erwärmt und mit 25 Gew.-% eines aus Vinyltrimethoxysilan und Dibutylzinnoxid durch einstündiges Erhitzen auf 120°C unter Rückfluß und anschließendes Abkühlen lassen gewonnenen

Präparates homogen miteinander vermischt. Die nach Abkühlung auf Raumtemperatur erhaltene Aktivator-Komponente wird a.) in Tuben, b.) in Schlauchbeutel und c.) in die jeweils 2. Kammern der Doppelkartuschen, deren erste Kammer bereits die Basis-Paste enthalten, gefüllt.

Beispiel 6

Aktivator-Komponente E

Wie in DE 36 36 974 A1 beschrieben, wird aus einem aus Propylenoxid, Ethylenoxid und Propylenglykol zubereiteten Polyether, Isophorondiisocyanat und Aminopropyltrimethoxysilan ein Polyadditionsprodukt mit einem Gehalt an Alkoxygruppen von 5,96 Gewichts-% synthetisiert. 75 Gewichts-% des Polyadditionsproduktes werden mit 25 Gew.-% eines aus Vinyltriethoxysilan und Diäthylzinn-oxid durch 24-stündiges Erhitzen auf 100°C und anschließendes Abkühlen lassen gewonnenen Präparates homogen miteinander vermischt. Die erhaltene Aktivatorkomponente wird a.) in Tuben, b.) in Schlauchbeutel und c.) in die jeweils 2. Kammern der Doppelkartuschen, deren erste Kammer bereits die Basis-Paste enthalten, gefüllt.

Beispiel 7

Die in den Beispielen 2–6 beschriebenen Aktivator-Komponenten werden jeweils mit der in Beispiel 1 beschriebenen Basis-Komponente aus einer Kartusche im Volumenverhältnis 1 : 4 ausgedrückt und über einen statischen Mischschieber homogen gemischt. In allen Fällen werden bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzende Massen erhalten.

Beispiel 8

Zur Beurteilung der Lagerstabilität werden die Aktivator-Komponenten A und C und die Basis-Komponente unmittelbar nach dem Abfüllen in die Verpackung und nach 8-wöchiger Lagerung bei 30°C und 80% Luftfeuchte im Volumenverhältnis 1 : 4 miteinander gemischt und die Gesamtverarbeitungszeit der erhaltenen Silicon-Massen bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Wirksamkeit der Aktivator-Komponenten durch die Lagerung praktisch nicht beeinflußt wird: Zeit, in der die Vernetzung noch nicht zu weit fortgeschritten und die Mischung somit noch verarbeitbar ist: Basis/Aktivator A: Unmittelbar nach Abfüllung: 1'50" nach 8-wöchiger Lagerung (30°C/80% RH): 1'45" Basis/Aktivator C: Unmittelbar nach Abfüllung: 1'55" nach 8-wöchiger Lagerung (30°C/80% RH): 2'05"

Patentansprüche

1. Bei Raumtemperatur durch Kondensation aushärtende Silicon-Masse aus Hydroxy-Gruppen aufweisendes Polyorganosiloxan und Füllstoff enthaltender Basis-Paste sowie Vernetzer und Katalysator aus Organometallverbindung enthaltender Aktivator-Komponente, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Aktivator-Komponente zusätzlich einen höchstens eine Alkoxy-silyl-Gruppe aufweisenden Polyether und/oder ein auf Polyether basierendes höchstens eine Alkoxy-silyl-Gruppe aufweisendes Polyadditionsprodukt enthält.
2. Silicon-Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyether und/oder das auf Polyether basierende Polyadditionsprodukt alkoxy-silylgruppenfrei ist.

3. Silicon-Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den in der Aktivatorkomponente enthaltenen Polyethern um Homopolymere, Blockcopolymere oder statistische Copolymere der Struktur

$R-[O-(CH_2)_p]_m-[O-(C_qH_{2q})]_n-OR$ mit $p, q = 1-4$ (unabhängig voneinander)

$R = H, C_xH_{2x+1}; x = 1-100$, Phenyl, Benzyl, Benzoyl m, n beliebig, so daß $M_n = 200-20.000$, handelt.

4. Bei Raumtemperatur durch Kondensation aushärtende Silicon-Masse aus Hydroxy-Gruppen aufweisendes Polyorganosiloxan und Füllstoff enthaltender Basis-Paste sowie Vernetzer und Katalysator aus Organometallverbindung enthaltender Aktivator-Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivator-Komponente zusätzlich ein Polyadditionsprodukt mit mindestens zwei Alkoxy-silyl-Gruppen im Molekül enthält, wobei es sich bei dem in der Aktivatorkomponente enthaltenden Polyadditionsprodukt um einen Ether- und Urethan- und Harnstoff- und Alkoxy-silyl-Gruppen enthaltendes Polyadditionsprodukt mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur, ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 800–20.000,

- a) einem Gehalt von Polyether-Gruppen von > 90–99,5 Gew.-%,
- b) einem Gehalt von Urethan-Gruppen von 0,5–10 Gew.-%
- c) einem Gehalt von Harnstoff-Gruppen von 0–10 Gew.-% und
- d) Gruppen der Form $-NR^aR^b$, wobei R^a, R^b , unabhängig voneinander H, C_xH_{2x+1} , Phenyl oder $-(CH_2)_n-SiR^1R^2R^3$ ($n = 1-6$) bedeutet, R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Alkyl bedeuten,

handelt.

5. Bei Raumtemperatur durch Kondensation aushärtende Silicon-Masse aus Hydroxy-Gruppen aufweisendes Polyorganosiloxan und Füllstoff enthaltender Basis-Paste sowie Vernetzer und Katalysator aus Organometallverbindung enthaltender Aktivator-Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivator-Komponente zusätzlich ein Polyadditionsprodukt mit mindestens zwei Alkoxy-silyl-Gruppen im Molekül enthält, wobei es sich bei dem in der Aktivatorkomponente enthaltenden Polyadditionsprodukt um einen Ether- oder Urethan- oder Harnstoff- oder Alkoxy-silyl-Gruppen enthaltendes Polyadditionsprodukt mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur, ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 800–20.000,

- a) einem Gehalt von Polyether-Gruppen von 25–99,5 Gew.-%,
- b) einem Gehalt von Urethan-Gruppen von 0,5–10 Gew.-%,
- c) einem Gehalt von Harnstoff-Gruppen von 0–10 Gew.-% und
- d) Gruppen der Form $-NR^aR^b$, wobei R^a, R^b unabhängig voneinander H, C_xH_{2x+1} , Phenyl oder $-(CH_2)_n-SiR^1R^2R^3$ ($n = 1-6$) bedeutet, R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Alkyl bedeuten,

handelt.

6. Bei Raumtemperatur durch Kondensation aushärtende Silicon-Masse aus Hydroxy-Gruppen aufweisen-

des Polyorganosiloxan und Füllstoff enthaltender Basis-Paste sowie Vernetzer und Katalysator aus Organometallverbindung enthaltender Aktivator-Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivator-Komponente zusätzlich ein Polyadditionsprodukt mit mindestens zwei Alkoxysilyl-Gruppen im Molekül enthält, wobei es sich bei dem in der Aktivator-Komponente enthaltenden Polyadditionsprodukt um einen Ether- und/oder Urethan- und/oder Harnstoff- und/oder Alkoxysilyl-Gruppen enthaltendes Polyadditionsprodukt mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur, ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 800–20000,

- a) einem Gehalt von Polyether-Gruppen von 25–99,5 Gew.-%,
- b) einem Gehalt von Urethan-Gruppen von 0,5–10 Gew.-%,
- c) einem Gehalt von Harnstoff-Gruppen von 0–10 Gew.-% und
- d) Gruppen der Form $-NH_2$, $-NH-C_xH_{2x+1}$, $-NH-C_6H_5$, $-NH-(CH_2)_{1-6}-SiR^1R^2R^3$ mit R^1 , R^2 und R^3 C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl, mit mindestens einem C_1 - C_4 -Alkylrest; $-N-C_xH_{2x+1}-C_xH_{2x+1}$, $-N-C_xH_{2x+1}-C_6H_5$, $-NC_xH_{2x+1}-(CH_2)_{1-6}-SiR^1R^2R^3$ mit $R^1R^2R^3$ C_1 - C_4 -Alkoxy und/oder C_1 - C_4 -Alkyl; $-N-C_6H_5-(CH_2)_{1-6}-SiR^1R^2R^3$ mit $R^1R^2R^3$ C_1 - C_4 -Alkoxy und/oder C_1 - C_4 -Alkyl,

handelt.

7. Bei Raumtemperatur durch Kondensation aushärtende Silicon-Masse aus Hydroxy-Gruppen aufweisendes Polyorganosiloxan und Füllstoff enthaltender Basis-Paste sowie Vernetzer und Katalysator aus Organometallverbindung enthaltender Aktivator-Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivator-Komponente zusätzlich ein Polyadditionsprodukt mit mindestens zwei Alkoxysilyl-Gruppen im Molekül enthält, wobei das Polyadditionsprodukt ein Ether-, Urethan-, Harnstoff- und Alkoxysilyl-Gruppen enthaltendes Polyadditionsprodukt mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur, ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 800–20000,

- a) einem Gehalt von Polyether-Gruppen von 25–90 Gew.-%,
- b) einem Gehalt von Urethan-Gruppen von 0,5–10 Gew.-%,
- c) einem Gehalt von Harnstoff-Gruppen von 0–< 0,5 Gew.-% und
- d) Gruppen der Formel $-NR-(CH_2)_{1-6}-SiR^1R^2R^3$, worin R Wasserstoff oder $-(CH_2)_{1-6}-SiR^1R^2R^3$ bedeutet, R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkoxy bedeuten, wobei der Gehalt der Alkoxysilyl-Gruppen, $-SiR^1R^2R^3$ 1–25 Gew.-% beträgt, ist.

8. Silicon-Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Polyadditionsprodukt und/oder Polyether in der Aktivator-Komponente 10–90 Gew.-% beträgt.

9. Silicon-Masse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Polyadditionsprodukt und/oder Polyether in der Aktivator-Komponente 30–60 Gew.-% beträgt.

10. Silicon-Masse nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivator-Komponente Vinyltrimethoxysilan und/oder Vinyltriethoxysilan, und/oder Alkyltrimethoxysilan und/oder Alkyltriethoxysilan und/oder Tetraethoxysilan als Vernetzer

enthält.

11. Silicon-Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivator-Komponente mindestens ein metallorganisches Oxid und/oder mindestens ein Carboxylat aus der Gruppe der Metalle Sn, Zn, Fe, Pb, Ti, Zr und Co enthält.

12. Silicon-Masse nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivator-Komponente Dibutyl- oder Diäthylzinnoxid enthält.

13. Silicon-Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Basispaste einen Füllstoffgehalt von 5–80 Gew.-% aufweist.

14. Silicon-Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch die Darbietung von Basispaste und Aktivator-Komponente in Tuben.

15. Silicon-Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch die Darbietung von Basispaste und Aktivator-Komponente in Schlauchbeuteln.

16. Silicon-Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch die Darbietung von Basispaste und Aktivator-Komponente in Doppelkartuschen.

17. Verwendung der Silicon-Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 16 als dentale Abformmasse.